

JP-A-55-145677

Laid-Open Date: November 13, 1980 /

Application No.: 54-53361

Application Date: May 2, 1979 /

5 Applicant: Mitsubishi Yuka Kabushiki Kaisha

file
copy!

1. Title of the Invention:

PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE OXIDE

10 2. Claims

1. A process for producing ethylene oxide by oxidizing ethylene, which process comprises using as the oxidation catalyst a silver catalyst prepared by impregnating silver and, optionally, an alkali metal component or an alkaline earth metal component into a non-acidic support having a total content of alumina, silica, and titania of not less than 99 percent by weight, a content of metals of groups Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, and IIb in the periodic table of less than 0.1 percent by weight in terms of a total content of oxides of the metals, and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color.

2. A process as described in Claim 1, wherein the non-acidic support is one having a surface area of from 0.5 to 10 m²/g or from 1 to 5 m²/g.

25 3. A process as described in claim 1 or claim 2, wherein the silver catalyst is one prepared by impregnating 1 to 25 percent by weight or 3 to 30 percent by weight of silver into the non-acidic support.

30

(Page 2, left upper column, line 18 to left lower column, line 13)

As described above, the support in the silver catalyst used in this invention is a non-acidic one having a total
5 content of alumina, silica, and titania of not less than 99 percent by weight, a content of metals groups Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, and IIB (for example, vanadium, chromium, manganese, iron, copper, zinc, etc.) in the periodic table of less than
10 0.1 percent by weight in terms of a total content of oxides of the metals, and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color.

As regards a method for measuring the acid strength of such a solid, it is described in "Acid Base Catalyst" written by Kozo Tanabe and Tsunekazu Takeshita and published April
15 26, 1966 by Sangyo Tosho Kabushiki Kaisha; page 161 ff. By the phrase "a non-acidic support not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color." used in this specification is meant a support which is
20 non-acidic when measured according to the method described in the above literature.

The support of this invention is a porous refractory support which can be prepared by methods well-known to those skilled in the art. Whether or not the oxide shows acidity to which attention is paid in this invention depends on its
25 purity and its calcination conditions such as a calcination temperature. In general, low purity is apt to cause acidity. Nevertheless, even highly pure silica, alumina, or titania, or a highly pure compound oxide thereof is apt to develop acidity when the calcination temperature in preparing the
30 oxide is low. It is therefore desirable from the point of view of inhibiting acidity that the calcination temperature is high. When the calcination temperature is excessively high,

the surface area of the support tends to decrease, so that the upper limit of the desirable calcination temperature is limited to some extent. A desirable calcination temperature may vary with the kinds of oxides, combinations thereof, impurity contents thereof, the ~~desired surface area of a~~ support, etc., so that it can not be generally specified unconditionally. Nevertheless, the calcination temperature is suitably selected within the range of, usually, from 1,000°C to 2,000°C.

10

.....

(Page 3, left lower column, line 8 to page 4, right lower column, bottom line)

EXAMPLE 1

15 20 g of AgNO_3 was dissolved in 100 ml of deionized water, to this solution a solution prepared by dissolving 12 g of potassium oxalate ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 100 ml of deionized water was added, and the resulting solution was vigorously agitated and reacted by heating at 60°C for 2 hours. The formed silver
20 oxalate as a white precipitate was fully washed with deionized water, and this was added to 22 ml of an ethylenediamine/water 1:1 mixture (by volume) under cooling with ice and was dissolved. To 28 mol of the formed aqueous solution was added 100 g of molded support (outside diameter 8 mm x inside diameter 3
25 mm x height 9 mm) prepared by molding in a ring a non-acidic support containing 99.9 percent by weight of Al_2O_3 , 0.05 percent by weight of SiO_2 , 0.03 percent by weight of Fe_2O_3 , and 0.01 percent by weight of other metal oxides (Na_2O , CaO , etc.) and not allowing Methyl Red with a pKa of +4.8 to show a color
30 change into its acid color, the mixture was dried under evacuation, heated from room temperature to 300°C over a period of 2 hours in a nitrogen stream, and fired by further heating

at 300°C for 2 hours to prepare a silver catalyst. The silver catalyst was one in which the amount of Ag impregnated was about 10 percent by weight based on the support, the particle diameters of the Ag particles deposited on the support were
5 1,800 Å on the average, and the Ag particles were uniformly dispersed and impregnated.

Next, a reaction tube having an inside diameter of 20 mm was packed with 30 g of the silver catalyst, and a reactant gas containing 10 percent by volume of O₂, 30 percent by volume
10 of ethylene, and 60 percent by volume of N₂ at normal pressure with or without the addition of vinyl chloride as a reaction retarder was passed through the reaction tube under conditions including various reaction temperatures and a space velocity of 300 hour⁻¹ and reacted. Table 1 shows the results.

15 COMPARATIVE EXAMPLE 1

The support in Example 1 was replaced by an acidic support containing 99.1 percent by weight of Al₂O₃, 0.3 percent by weight of SiO₂, 0.1 percent by weight of Fe₂O₃, and 0.5 percent by weight of other metal oxides and allowing Methyl Red with
20 a pKa of +4.8 to show a color change into its acid color. A silver catalyst was prepared in the same manner as in Example 1 except that the molded support in Example 1 was replaced by a molded support (outside diameter 8 mm x inside diameter 3 mm x height 9 mm, surface area 0.25 m²/g) prepared by molding
25 the acidic support in a ring. The reaction was performed in the same manner as in Example 1 except that the thus prepared silver catalyst (the amount of Ag impregnated was about 10 percent by weight, and the average particle diameter of the Ag particles was 2,500 Å) was used. Table 1 shows the results.

30 EXAMPLE 2

100 g of a catalyst prepared by the method in Example 1 was taken, immersed in 100 ml of a 0.2 weight % water/methanol

solution containing dissolved CsNO_3 (100 ppm in terms of Cs) for 2 hours at room temperature, and dried at 110°C in a nitrogen stream to prepare a Cs-impregnated catalyst (the amount of Cs impregnated into the catalyst was 62 mg/kg catalyst).

5 The reaction was performed in quite the same manner as in Example 1 except that the catalyst in Example 1 was replaced by this catalyst. Table 1 shows the results.

Table 1

Example	Reaction Temperature ($^\circ\text{C}$)	Amount of vinyl chloride added (ppm)	Conversion of Oxygen (%)	Selectivity for ethylene oxide (%)
Example 1	150	0	42	65
	200	4	35	78
Example 2	150	0	40	67
Comparative	150	0	< 5	-
Example 1	170	0	40	54

10

The comparison of the results in Examples with those in Comparative Example in Table 1 reveals that the catalysts in Examples had higher catalytic activities and higher selectivities for ethylene oxide than the catalyst in Comparative Example did.

15

EXAMPLE 3

The reaction was performed continuously for one year under reaction conditions including a reaction pressure of 14 kg/m^2 , a reaction temperature of 240°C , and a space velocity of $3,000 \text{ hr}^{-1}$ by using the same catalyst as in Example 1 and using a reactant gas containing 7 percent by volume of O_2 , 30 percent by volume of ethylene, 63 percent by volume of methane and others, and 10 ppm of ethylene dichloride. The reaction was performed by using the catalyst which had been used for one year and the same conditions (the amount of vinyl

25

chloride added was 0 ppm) as in Example 1. Table 2 shows the conversion of oxygen in this reaction. Further, the above catalyst which had been used for one year had an Ag particle diameter of 2,500 Å on the average and thus underwent a slight increase in the Ag particle diameter even after it had been used for one year.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

The reaction was performed continuously for one year under the same conditions as in Example 3 except that the catalyst in Example 3 was replaced by the same catalyst as used in Comparative Example 1. Next, the reaction was performed under the same conditions (the amount of vinyl chloride added was 0 ppm) as in Example 1 except that the catalyst which had been used for one year. Table 2 shows the results. Further, the catalyst which had been used for one year had an Ag particle diameter of about 5,000 Å, so that it was recognized to have undergone marked growth of the Ag particles.

20

Table 2

Example	Reaction Temperature (°C)	Conversion of Oxygen (%)
Example 3	174	40
Comparative Example 2	174 210	< 1 40

The results in Table 2 show that the catalyst of this invention had high activity even after one-year use and underwent little change in activity during use.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-145677

⑫ Int. Cl.³
C 07 D 301/10
B 01 J 23/68

識別記号

庁内整理番号
7043-4C
7624-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 酸化エチレンの製造方法

⑯ 特 願 昭54-53361
⑰ 出 願 昭54(1979)5月2日
⑱ 発 明 者 野尻直弘
茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13
15番地三菱油化株式会社中央研
究所内

⑲ 発 明 者 酒井幸雄
茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13
15番地三菱油化株式会社中央研
究所内
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 中谷守也

明 細 書

1. 発明の名称

酸化エチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. エチレンを酸化して酸化エチレンを製造する方法において、その酸化反応触媒としてアルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量が99重量%以上であり、周期律表のⅤa、Ⅵa、Ⅶa、Ⅷ、Ⅰb及びⅡbの各族の金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpKaが+4.8のメタルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体に銀及び必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を使用することを特徴とする酸化エチレンの製造方法。

2. 非酸性担体が表面積0.5~10 m²/g、又は1~5 m²/gのものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 銀触媒が非酸性担体に対して銀を1~

2.5重量%、又は3~20重量%担持したものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレンを酸化して酸化エチレンを製造する改良方法、詳しくは、特定の非酸性担体に担持した銀触媒を使用することにより高い酸素転化率、高い酸化エチレン選択率及び長い触媒寿命の下でエチレンを酸化して酸化エチレンを工業的に有利に製造する方法に関するものである。

エチレンを分子状酸素により酸化して酸化エチレンを工業的に製造するのに用いられる実質上唯一の触媒は銀触媒である。しかし従来の銀触媒は、副反応として炭酸ガスや水を多く生成し、酸化エチレンの選択率が充分とはいえず、したがって生成酸化エチレンに対する原料エチレン及び酸素の原単位が高いこと、及び触媒が使用中の経時劣化のために寿命が短かいこと等の欠点があつた。

リ土類金属成分を担持せしめることができる。これらの成分を担持せしめるには、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の可溶性化合物、たとえば水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等を用い、これらの化合物の水性液を前記の非酸性担体に含浸、乾燥することにより行なう。その含浸は焼成前の任意の段階において種々の態様で行なうことができる。たとえば銀化合物の含浸前に含浸してもよいし、銀化合物の含浸と同時に含浸してもよいし、さらに銀化合物の含浸後に含浸してもよい。

上記のようにして得られたその特定の担体に銀を担持した銀触媒を使用すれば、エチレンの分子状酸素による酸化反応において、エチレンの完全燃焼、すなわち炭酸ガス及び水の生成が著しく減少し、その結果として高い酸化エチレン選択率、したがって高い酸化エチレン収率及び高い酸素転化率が得られる。また、触媒の使用時の経時劣化が少なく、触媒寿命が長くなる。これらの原因は下記の理

-7-

し、そのために低温における反応によつても充分に高い触媒活性が得られ、かつ担体上の銀粒子間の間隔が広い分散をしている。その結果として触媒の使用時の経時劣化を抑制できる。

次に実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

実施例 /

AgNO₃ 20gを100mlの純水に溶解し、この溶液に、純水100mlにシュウ酸カリウム (K₂C₂O₄・H₂O) 12gを溶解した溶液を加え、激しく攪拌した後、60℃で2時間加熱して反応させた。生成した白色沈殿のシュウ酸銀を十分に純水で洗浄し、これをエチレンジアミンと水の1:1(容量比)の混合液22mlに氷冷しながら添加し、溶解させた。生成した水性溶液28mlに、Al₂O₃ 99.9重量%、SiO₂ 0.05重量%、Fe₂O₃ 0.05重量%、その他 (Na₂O、CaO など) 0.01重量%を含有してなり、pK_a が

-9-

由にもとづくものである。すなわち、従来のこの種銀触媒は、その担体の表面積を大きくすると副反応、特に完全燃焼反応が激しくなるので、担体表面積を小さく抑える必要があり、したがって担持した銀の分散が不充分で、触媒活性が低かつた。しかるに、本発明において銀を担持する担体はその非酸性のため副反応を起さないので、選択率の低下を招かずに担体表面積を増大することができ、その結果として表面積の大きい担体上に銀を分散して担持した触媒とすることができ、従来の触媒と較べて触媒活性の著しく高いものとするのである。たとえば、走査型電子顕微鏡観察によれば、従来のこの種銀触媒は担体上の銀の平均粒径は2000Å以上で、かつその分散は不均一であるのに、本発明の銀触媒は担体上に銀が直径2000Å以下の微粒子として均一に分散されていた。このような表面積の大きい担体上に銀が微粒子として均一に分散した触媒は高い活性を示

-8-

+458のメタルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体をリング状に成形した成形担体(外径φ=×内径3=×高さ9=、表面積27m²/φ)/100φを加え、60℃で排気乾燥したのち、窒素気流中で室温から300℃に2時間で昇温し、さらに300℃で2時間焼成して銀触媒を調製した。この銀触媒はAg担持量が担体に対して約10重量%であり、担体上に析出したAg粒子径が平均1800Åであり、Ag粒子が均一に分散、担持されていた。

次に、この銀触媒30φを内径20mmの反応管に充填し、この反応管に、常圧でO₂ 10容量%、エチレン30容量%及びN₂ 60容量%の反応ガスを、反応抑制剤として塩化ビニルを加え又は加えずに、種々の反応温度及び空間速度300hr⁻¹の条件で流通させて反応を行なつた。その結果は表1に示すとおりであつた。

比較例 /

-10-

本発明者等は、この種の銀触媒について種々研究をした結果、従来の銀触媒における上記欠点が主としてその担体の性状に基づくことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、エチレンを酸化して酸化エチレンを製造する方法において、その酸化反応触媒としてアルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量がタタ重量%以上であり、周期律表のⅤa、Ⅶa、Ⅷa、Ⅸ、Ⅰb及びⅡbの各族の金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpKaが+4.8のメタルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体に銀及び必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を使用することとを特徴とする酸化エチレンの製造方法を提供するものである。

本発明において使用する銀触媒における担体は、上記したようにアルミナ、シリカ及びチタニアの合計量がタタ重量%以上であり、

-3-

びそれらの複合酸化物でも、酸化物調製時の焼成温度が低いと酸性を発現しやすく、酸性発現をせしめない点よりすれば焼成温度が高いのが望ましい。しかし、焼成温度があまり高すぎると、担体の表面積が減少しやすくなるので、好ましい焼成温度の上限にも成る程度の制限がある。好適な焼成温度は、酸化物の種類、その組合わせ、不純物の種類、その不純物含有量、所需の担体表面積等によつて異なり、一般に一般的に規定できないが、その焼成温度は通常1000℃以上で、2000℃以下の範囲内から適宜に選定される。

本発明における担体は種々の形状のものとして使用でき、その形状には特に制限がないが、通常はたとえば球状、ペレット状、リング状等の形状に成形して使用される。また、その担体は表面積の小さいものでも使用可能であるが、表面積の大きいものの方が銀の分散担持が良好となり、触媒活性が増大する等

-5-

周期律表のⅤa、Ⅶa、Ⅷa、Ⅸ、Ⅰb及びⅡbの各族の金属（たとえばバナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅及び亜鉛等）の含有量が酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpKaが+4.8のメタルレッドにより酸性色を呈しない非酸性のものである。

かかる固体の酸強度の測定法については、昭和41年4月26日に東京図書株式会社より発行された、田部浩三及び竹下常一著「酸塩基触媒」の第161頁以下に記載がある。本明細書における「pKaが+4.8のメタルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体」とは、上記文献に記載の測定法によつて非酸性である担体をさす。

本発明の担体は、多孔質耐火物担体として同業者には公知の方法で調製されるが、本発明で注目している酸性の有無は純度及び焼成温度等の焼成条件によつて異なる。一般に、純度が低いと酸性を呈する原因となりやすいが、高純度のシリカ、アルミナ、チタニア及

-4-

の効果が得られ、望ましい。好ましい担体表面積は0.5~10 m²/g、特に1~5 m²/gである。

上記した非酸性担体に銀を担持せしめるには、たとえば適度の表面積を有し、好ましくは適当な形状に成形された非酸性担体を、シウ酸銀、硝酸銀又は乳酸銀等の可溶性銀塩の水性溶液に浸漬し、乾燥してから、酸素、空気又は水素などの流過を気流中で適当な温度で焼成することにより行なうことができる。焼成時の気流の種類及び焼成温度は銀塩の種類等に応じて選択され、焼成温度は通常100~1000℃、好ましくは150~700℃の範囲内である。また、触媒の銀担持量は担体に対して通常1~25重量%、好ましくは3~20重量%である。

また、本発明の銀触媒は、銀のほかの場合によつては助触媒としてセシウム、カリウム、ナトリウム、リチウム及びルビジウム等のアルカリ金属成分、又はバリウム等のアルカ

-6-

この触媒を用いて実施例1と全く同様にして反応を行なわせた。その結果を表1に示す。

表 1

例	反応温度 (℃)	塩化ビニル 添加量 (ppm)	酸素 転化率 (%)	酸化エチレン 選択率 (%)
実施例1	150	0	42	65
	200	4	35	78
実施例2	150	0	40	67
比較例1	150	0	<5	—
	170	0	40	54

表1における実施例と比較例との対比からして、実施例の触媒の方が触媒活性及び酸化エチレン選択率が高いことがわかる。

実施例1の担体の代りに、 Al_2O_3 92/重量%、 SiO_2 0.3重量%、 Fe_2O_3 0.1重量%、その他0.5重量%を含有してなり、 pK_a が+4.8のノナルレツドKより酸性色を呈する酸性担体を用い、これをリング状に成形した成形担体（外径 $\phi=10$ mm、内径 $\phi=8$ mm、高さ 7 mm、表面積 $0.25m^2/g$ ）を使用し、そのほかは実施例1と同様にして銀触媒を調製し、同様にして反応をさせた（ Ag 担持率は約10重量%で Ag の平均粒径は 2500\AA ）。その結果は表1に示すとおりであつた。

実施例2

実施例1の方法で調製した触媒100gをとり、 $C_2H_5NO_2$ を溶解した0.3重量%水-メタノール溶液（ C_2 として100ppm含有）100mlに室温で2時間含浸し、窒素気流下110℃で乾燥し、 C_2 含浸触媒を調製した（触媒への C_2 担持量は6.2mg/g触媒）。

-11-

実施例3

実施例1にかけると同一の触媒を使用し、かつ O_2 7重量%、エチレン30重量%、メタンその他0.3重量%及び二塩化エチレン10ppmを含有する反応ガスを使用し、反応圧力 $14kg/m^2$ 、反応温度 $240^\circ C$ 及び空間速度 $3000hr^{-1}$ の反応条件下に1年間連続的に反応させた。次いで、その1年間使用後の触媒を用い、実施例1にかけると同一の条件（塩化ビニル添加量0ppm）で反応を行なわせたところ、その反応における酸素転化率及び酸化エチレン選択率は表2に示すとおりであつた。また、上記の1年間使用後の触媒は、 Ag 粒子径が平均 2500\AA で、1年間の使用によつても Ag 粒子径の増大が僅かであつた。

比較例2

比較例1にかけると同一の触媒を使用し、実施例3にかけると同一の条件で1年間連続的に反応させた。次いで、その1年間使用後

の触媒を用い、実施例1にかけると同一の条件（塩化ビニル添加量0ppm）で反応を行なわせた結果は表2に示すとおりであつた。また、この1年間使用後の触媒は Ag 粒子径が 5000\AA 程度であり、1年間の使用により Ag 粒子の著しい生長が認められた。

表 2

例	反応温度 (℃)	酸素転化率 (%)
実施例3	174	40
比較例2	174	<1
	210	40

表2の結果からわかるように、本発明の銀触媒は、1年使用後においても活性が高く、使用中の活性の経時劣化が少ない。

-13-

-14-